

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-025837

(43) Date of publication of application : 09.02.1984

(51)Int.Cl. C08L 83/04  
C08G 77/46  
C08L 71/00

(21)Application number : 57-136932

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 05.08.1982

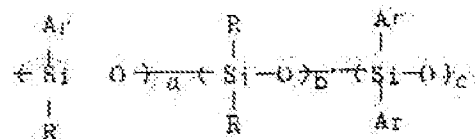
(72)Inventor: HIROSE TOSHIBUMI  
ISAYAMA KATSUHIKO

## (54) CURABLE COMPOSITION

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide a transparent curable composition of low cost, having markedly improved tensile properties, weatherability, heat resistance, and electrical properties, comprising a polyether with crosslinkable functional group and a specific organosiloxane.

**CONSTITUTION:** The objective composition comprising (A) a polyether with its main chain having chemically-bonded recurring units expressed by  $-R_1-O-$  ( $R_1$  is divalent alkylene), having in one molecule, at least one crosslinkable functional group and a molecular weight of 500W15,000, and (B) an organopolysiloxane of formula  $(Ar)_a(R)_bSiO_{3/2}c$  ( $Ar$  is aryl;  $R$  is 1W6C alkyl;  $a$  is a positive integer;  $b$  and  $c$  are each 0 or a positive integer), having 15% (molar ratio) of aryl group (pref. phenyl methylpolysiloxane with  $a/a+b=0.3$ W1.0 and  $c=0$ ), and further, pref. (C) a pulverized silica with an average size  $\leq 0.5\mu$ .



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ② 公開特許公報 (A)

昭59—25837

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 L 83/04

C 08 G 77/46

C 08 L 71/00

識別記号

庁内整理番号

7016—4 J

7016—4 J

8319—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)2月9日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 硬化性組成物

⑯ 発明者 諫山克彦

神戸市北区筑紫ヶ丘4—8—7

⑰ 特 願 昭57—136932

⑰ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社

⑱ 出 願 昭57(1982)8月5日

大阪市北区中之島3丁目2番4

⑲ 発明者 広瀬俊文

号

神戸市須磨区神の谷7—2—3

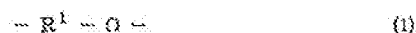
⑳ 代理人 弁理士 浅野真一

## 明 細 書

1. 発明の名称 硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A)主鎖が一般式

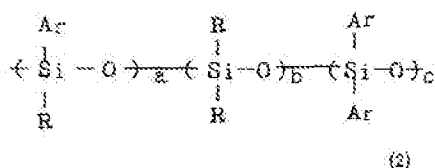
(式中、 $R^1$  は2価のアルキレン基を示す)

で示される化学的に結合された繰り返し単位を有し、分子中に少なくとも1つの架橋可能な官能基を有する分子量500～15000のポリエーテル重合体と

(B)アリール基を15重(モル比)以上含有するオルガノポリシロキサン

とを含有することを特徴とする硬化性組成物。

2. (B)成分の主鎖が、一般式



(式中、Ar はアリール基、Rは炭素数1～6のアルキル基、aは正の整数、b、cは0

又は正の整数である)

で示される特許請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。

3. (B)成分において、 $a/a+b=0.30\sim 1.0$ 、かつ $c=0$ である特許請求の範囲第2項記載の硬化性組成物。

4. (A)成分の官能基が加水分解性珪素基又はシラノール基を含有する基であり、(B)成分の末端が加水分解性基、水酸基、又は非官能性有機基である特許請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。

5. (A)成分の加水分解性基がアルコキシ基、アシロキシ基、ケトキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、アルケニルオキシ基及びアリールオキシ基から選ばれた基であり、(B)成分の末端加水分解性基がアルコキシ基である特許請求の範囲第4項記載の硬化性組成物。

6. (A)成分の官能基がアルケニル基であり、(B)成分の末端が水酸化珪素基であり、更に白金

触媒を含有する特許請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。

7. (A)成分の官能基がアルケニル基であり、(B)成分の末端がアルケニル基であり、更に水素-珪素結合を1分子中に平均2個以上有する水素化珪素化合物及び白金触媒を含有する特許請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。
8. (A)成分の官能基が水素化珪素基を含む基であり、(B)成分の末端がアルケニル基であり、更に白金触媒を含有する特許請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。
9. (A)成分の官能基が水素化珪素基を含む基であり、(B)成分の末端が水素化珪素基であり、更にアルケニル基を1分子中に平均2個以上有する化合物及び白金触媒を含有する特許請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。
10. (A)成分の主鎖がポリオキシプロピレンである特許請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。
11. 平均粒径が $0.5\mu$ 以下であるシリカ微粉末を含有する特許請求の範囲第1項記載の硬化

(5)

本発明の目的は架橋可能な官能基を有するポリエーテルとポリオルガノシロキサンを混合して使用することにより透明であり、他の物性を低下せず上記に示した特性を向上し、かつコストのバランスのとれた組成物を提供することにある。

従来、素材の特性の改善又はコストの低減化を目的として2種以上の原料を混ぜて用いることは多くの分野で用いられている方法であるが、相溶性が悪い高分子材料を混ぜた場合は、樹脂の耐衝撃性改良におけるゴム質のブレンドを除いて、物性を著しく低下させ好ましくないことが知られている。ポリエーテルとポリジメチルシロキサンを単に混合した場合も両者の相溶性が悪い為、得られる組成物の特性は単独のポリエーテル組成物より劣り、例えばシーリング材としては極めて粗悪なものになってしまう。末端に加水分解性シリル基を有するポリエーテルとポリジメチルポリシロキサンを混合して用いる方法が提案されているが、表面タック、耐候性の改善はみられるものの相溶性がほとんど改善されていないので引張物性が低

(6)

性組成物。

### 8. 発明の詳細な説明

本発明は、硬化して弾性体となる組成物に関する。特に透明度の優れた架橋可能なポリエーテルと、フエニル基含有オルガノポリシロキサンとを有効成分として含有する硬化性組成物に関する。

本発明者らは既に架橋可能な珪素末端ポリエーテルが密封剤として有用であることを見出し、その製造法、組成物等につき先に提案している(特開昭52-78998、特開昭55-13767)。

このポリエーテルは、分子末端に架橋可能な珪素基を含有しているので適当な硬化触媒の存在下で容易に硬化して弾性体になる。架橋にシロキサン結合を用いているのでウレタンに比し耐候性、耐熱性、耐熱水性に優れている。しかし主鎖がポリエーテルである為、耐候性、耐熱性は自ずと限界があつた。一方、ポリジオルガノシロキサンは耐熱性、耐候性、電気特性などに優れ、これらの特性を生かして広い分野で用いられているが価格が高いのが欠点である。

(5)

下し、シーラントとして使用に耐えない(特開昭55-60557、特開昭55-21453、特開昭55-78055)。

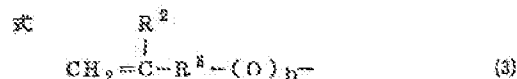
本発明者らは、フエニル基等のフリール基を15% (モル比)以上含有するポリジオルガノポリシロキサンがポリエーテルと相溶することを見出し本発明に至つた。すなわち本発明は、(A)主鎖が一般式 $-R^1-O-$  (式中、 $R^1$ は2個のアルキレン基を示す)で示される化学的に結合された繰り返し単位を有し、分子中に少なくとも1つの架橋可能な官能基を有する500~15000のポリエーテル重合体と、(B)フリール基を15% (モル比)以上含有するオルガノポリシロキサンとを含有する硬化性組成物に関するものである。

本発明に用いられる(A)成分は、主鎖が本質的に $-R^1-O-$  ( $R^1$ は2個のアルキレン基)で示される化学的に結合した繰り返し単位を有するものであつて且つ分子量が500~15000であるポリエーテルからなり、1分子中に少なくとも1個の架橋可能な官能基を有する重合体である。ここで、

(6)

本質的に $-R^1-O-$ 単位を有するものとは、後記するとくポリエーテルの製造方法によつては少量の他の結合単位を含みうることを示す。架橋可能な基としては、加水分解性珪素基を含有する基、水酸化珪素基を含有する基、アルケニル基、イソシアネート含有する基、プロックドイソシアネートを含有する基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、メルカプト基、ザンテート基などが含まれる。

加水分解性珪素基を含有する基を導入する方法は公知の種々の方法で製造し得るが、好ましくは



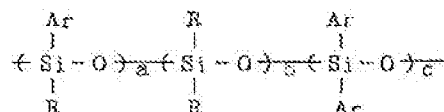
(式中、 $R^2$  は水素又は炭素数1~20の1価の有機基、 $R^3$  は炭素数1~20の2価の有機基、 $b$ は0又は1の整数)

で示される末端オレフィン基を有するポリエーテルと珪素原子上に加水分解性基を有する水酸化珪素化合物もしくは水酸化ポリシロキサン化合物を反応させることにより得られる。珪素原子上の加

(1)

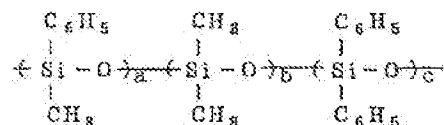
しくは2種以上混合又は共重合体で使用されるが、取扱いの容易さ、コストその他からポリオキシプロピレンが好ましい。

本発明に用いられる(1)成分は、代表的にはその主鎖が、一般式



(式中、 $Ar$  はアリール基、 $R$ は炭素数1~8のアルキル基、 $a$ は正の整数、 $b$ 、 $c$ は0又は正の整数である)

で示され、更に具体例としては



( $a$ 、 $b$ 、 $c$ は前記と同じ)

で示されるフェニル基含有ポリジオルガノポリシロキサンが挙げられる。これらは、通常25℃において10~1,000,000の粘度を有する。フェニル基の含量は、ポリエーテルとの相溶性を得る

(19)

水分解性基としては、ハロゲン基、アルコキシ基、アセトキシ基、アシロキシ基、ケトキシム基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基又は水酸基が例示される。

水酸化珪素基を含有する基の導入方法は、公知の種々の方法で製造し得るが、好ましくは式(3)で示される末端オレフィン基を有するポリエーテルと珪素原子上に水素原子を1分子あたり平均2個以上有する水酸化珪素化合物をオレフィンモル数に対し等モル以上反応させることにより得る方法がよい。

アルケニル基、イソシアネート基、プロックドイソシアネート基、水酸基、その他の基は公知の方法により導入できる。

本発明に使用されるポリエーテルは直鎖状であってもよいし、網状あるいは三次元構造を有していてもよい。 $-R^1-O-$ は、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシステレン等が例示できる。これらは単独も

(2)

ためにはモル比で1.5倍以上必要である。1.5未満ではポリエーテルとポリシロキサンとの相溶性が悪く、透明性、物性の低下をもたらすので使用できない。またコスト、粘度作業性の点からみると、 $c$ 成分は必ずしも必要でなく、 $a/a+b = 0.30 \sim 1.0$ 、かつ $c=0$ のフェニルメチルポリシロキサンが最も好ましい。このフェニルメチルポリシロキサンには、末端に種々の加水分解性基、水酸基、アルケニル基、水酸基、又は非官能性有機基を含有しているものが含まれる。これらのうち、加水分解性基、水素基、アルケニル基、水酸基等の官能性基は、(A)成分と共架橋してポリエーテル-ポリシロキサン共重合体を形成する。又、非官能性有機基の場合は、ポリエーテルの改質添加剤又は可塑剤としての役割を有する。なお本発明におけるポリシロキサンの形状は直鎖状又は分岐状又は三次元構造でも構わない。

本発明組成物の(A)、(B)両成分は単に混合するだけで容易に均一に溶解するので、特開明55-78055に記載されているときポリエーテル、

90

ポリシロキサン両成分を硬化の際に強制的に機械攪拌をする方法は全く必要ない。すなわち(A)成分と(B)成分はあらかじめ混合して貯蔵し、使用時に組成物として使用に供することができる。

本発明において、(A)成分が加水分解性珪素基末端ポリエーテルであり、(B)成分の末端が加水分解性基又は水酸基の場合は湿気又は系中の水により縮合を起しポリエーテル—ポリシロキサン共重合体を生じる。硬化は室温で充分進行する。

組成物を硬化させるにあつては、シラノール縮合触媒を使用してもしなくてもよい。縮合触媒を使用する場合は、アルキルチタン酸塩；有機珪素チタン酸塩；オクチル酸錫、ジブチル錫ラウレートおよびジブチル錫マレエート、ジブチル錫フタレートなどの如きカルボン酸の金属塩；ジブチルアミン—2—エチルヘキソエートなどの如きアミン塩；ならびに他の酸性触媒および塩基性触媒など公知のシラノール縮合触媒が有効に使用される。これら縮合触媒の量は珪素末端ポリエーテルに対し、0～10重量%で使用するのが好ましい。

03

本発明において(A)が水素化珪素末端ポリエーテルで(B)がアルケニル末端の場合も同様に白金触媒が同じ理由で必要となる。

本発明において(A)及び(B)が水素化珪素末端である場合は、架橋剤としてアルケニル基を1分子中に平均2個以上有する化合物及び白金触媒が用いられる。上記4つの付加共重合系において、これらアルケニル基含有体に対する水素化珪素含有体の添加量はアルケニル基の総モル数に対し、珪素に結合した水素原子の数が0.5～3.0個、好ましくは1.0～2.0個になるようにするのがよい。これより珪素原子に結合する水素原子の数が少ないと硬化が不十分となり硬化物性に悪影響を及ぼす。又、これより多いと硬化物の化学的安定性が低下するので好ましくない。硬化は室温でも行なわれるが、好ましくは80～120℃で加熱するのが短時間で硬化を完了できる。

本発明組成物は、接着性、解型性、機械的強度、作業性、電気特性その他等の特性を付与又は更に向上する目的で第8成分を添加することは何らか

加水分解性基としてアルコキシ基が使用される場合には、この重合体のみでは硬化速度が遅いので縮合触媒を使用する事が好ましい。この場合、縮合触媒としては錫のカルボン酸塩が特に好ましい。

本発明において(A)がアルケニル末端ポリエーテルで(B)が水素化珪素末端の場合は、硬化触媒として白金化合物の添加が必要である。白金化合物は、アルケニル基と水素化珪素基との付加反応を生じさせるものであり、塩化白金酸、白金—オレフィン等の白金錯体、白金—カーボン、白金—アルミナ等が、白金として(A)成分に対し0.1～1000ppm、好ましくは1～100ppmの範囲で添加される。0.1ppm以下では反応が遅く触媒毒の影響を受け易く、1000ppm以上はコスト的に不利である。

本発明において(A)及び(B)の末端がアルケニル基の場合は、架橋剤として1分子中に平均2個以上の水素—珪素結合を有する水素化珪素化合物を必要とする。この場合も白金触媒が同じ理由で必要となる。

04

まわらない。この様な化合物には例えば種々のシランカップリング剤及びそれらの反応物、ポリシロキサン—ポリオキシアルキレン共重合体、種々の変性ポリシロキサン（ポリエーテル変性、エポキシ変性、アルキル変性、アミノ変性、カルボキシ変性、アルコール変性、フッ素変性、エステル変性、メルカプト変性、ハロゲン化アルキル変性、水素変性及びこれらの混合変性物等）等が挙げられる。

また本発明組成物は硬化生成物の機械的性質を向上させるために無機質充填剤を配合してもよい。無機質充填剤としては、煙煤質シリカ、シリカエアロゲル、沈殿シリカ、粉砕シリカ、及びその表面処理物（シラン、ポリオキシアルキレン）が用いられる。透明性を重視しない場合はけい素土、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、カーボンブラックなどが用いられる。ただし、炭酸カルシウムや炭酸マグネシウムのようなアルカリ性を呈するものを用いるときは、水分の存在下でSi-H結合を攻

單して脱水縮合反応をもたらすので、原料中の水分の存在を避け、あらかじめ脱水処理しておくのがよい。さらに、本発明の組成物には、硬化後の伸びを大きくしたり、無機質充填剤を多量に混入しても均一に分散させることを容易にするために可塑剤を添加してもよい。このような可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、アジピン酸ジオクチル、ジエチレングリコールジベンゾエート、オレイン酸ブチル、リン酸トリクレジル、塩素化パラフィンなどが挙げられる。本発明の組成物には、以上の成分の他に、着色顔料、防バイ菌、スランプ防止剤などを添加してもさしつかえない。

本発明組成物に用いられる両ポリマーは、相溶性が優れている為、本発明組成物は従来のポリエーテル／ポリシロキサン組成物と比べ次の特長を有している。

1. 透明組成物が得られる。
2. ポリエーテルとポリシロキサンの共重合がスムーズな為良好な引張物性が得られる。

09

表 1

ポリシロキサンの種類			$\eta_{sp}^{25}$ D	混合直後の状態	一晩放置後の状態	相溶性
Me (モル%)	Ph (モル%)	粘度 (25°C, cS)				
100	0	100	1,403	白濁	2相分離	非相溶
100	0	1,000	1,403	白濁	2相分離	非相溶
90	10	100	1,435	白濁	2相分離	非相溶
82	18	100	1,433	やや白濁	やや白濁	非相溶～相溶
73	25	120	1,433	均一透明	均一透明	相溶
75	25	400	1,505	均一透明	均一透明	相溶
55	45	500	1,533	均一透明	均一透明	相溶

## 参考例 1

1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン544g, オクタメチルシクロテトラシロキサン29.8g, 水酸化カリウム0.09gおよび水2.6gを1ℓのオートクレーブに仕込み、150℃で5時間反応させた。更にエチレングリコールで中和処理

3. 耐酸性、耐熱性、電気特性等の諸特性がポリエーテル単独に比べ改善される。

4. コストがシリコン単独に比べ低い。

従つて本発明組成物は、1液型及び2液型の形で使用でき、透明密封材として有用であり、建築用、電気・電子用シール材に、また琺瑯材、医用材料その他広い分野で有用である。

以下本発明を実施例によつて述べる。

## 実施例 1

末端の80%が  $(CH_3O)_2Si(CH_3)-CH_2CH_2CH_2-O-$  である直鎖状の分子量8000のポリオキシプロピレン ( $\eta_D^{25} = 1.460$ ) と、ジメチルポリシロキサン及びフェニルメチルポリシロキサンとの相溶性試験を行なつた。等重量を加えた場合の結果を表-1に示したが、ジメチルポリシロキサンとは相溶せず、フェニル基含有ポリシロキサンとはフェニル基の含量の多い場合によく相溶することがわかる。

09

(130℃、1時間)を行なつた後、冷却し経過したところ、メチルフェニルシロキサン単位を50.0モル%含有する末端水酸基フェニルメチルシロキサンが得られた。粘度は2500cS(25℃)であり、屈折率は  $\eta_D^{25}$  であつた。

## 実施例 2

実施例1で用いたシリル末端ポリエーテル50重量部に参考例1で得た水酸基末端フェニルメチルシロキサン50重量部を加え混合するとガラス状の均一透明な混合物が得られた。これにジブチル錫ジラウレート3重量部を加え均一に混合し室温で1日放置するとガラス状の均一透明な弾性体を得られ、曇りは全く生じなかつた。

比較のために水酸基末端ジメチルポリシロキサン(粘度2000cS, 25℃)を参考例1で得た水酸基末端フェニルメチルポリシロキサンの代りに用いて混合すると直ちに白濁不透明な混合物が得られ、これにジブチル錫ジラウレートを加えた硬化物の機械的強度は前者に比べ著しく劣る粗悪なものであつた。

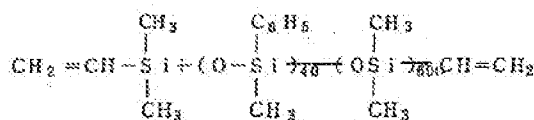
## 実施例3

参考例1で得たフェニルメチルポリシロキサン5.0重量部に微粉末シリカ(表面積200 $\text{m}^2/\text{g}$ )1.0重量部とジブチル錫ジラウレート2.0重量部とを均一に混合し三本ペイントロールで混練した。これを無水の状態を実施例1で用いたシリル末端ポリエーテル5.0重量部(脱水済のもの)及びエチルシリケート5重量部、A1120(日本ユニカー製品)0.5重量部を混合し、脱泡処理後、密閉容器中に貯蔵した。このものは室温で6ヶ月安定で、空气中に曝すと表面から速やかにガラス状透明の弾性体に変化した。この硬化物は、ガラス、アルミ、プラスチックなど各種の被着体に良好な接着性を示した。

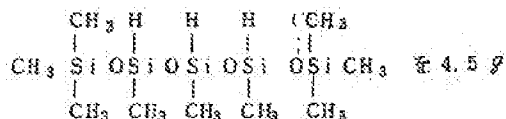
## 実施例4

全末端の9.7%が $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-$ である分子重7800のポリオキシプロピレン(分岐状を含む)1.00 $\text{g}$ (0.013モル)に

(G)



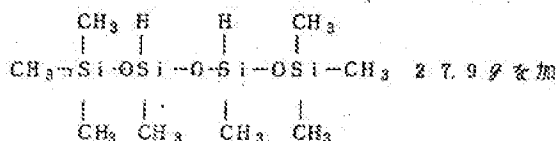
1.28 $\text{g}$ (0.013モル)を混合し均一透明物を得た。これに



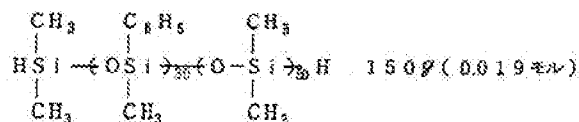
(0.013モル)を加え均一に混合した。これに塩化白金酸の1.0%イソプロパノール溶液を1 $\text{g}$ 加え混合脱泡した後、100℃で30分加熱したところガラス状透明な弾性体を得られた。

## 実施例6

実施例4で用いたアリル末端ポリエーテル(分子重7800)4.00 $\text{g}$ に塩化白金酸の1.0%イソプロパノール溶液を0.05 $\text{mL}$ 加え、更に

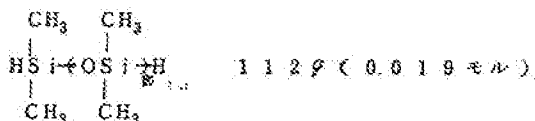


(G)



を混合したところ均一透明な混合物を得られた。これに塩化白金酸のイソプロパノール1.0%溶液を1 $\text{g}$ 混合し減圧脱泡した後、100℃で30分加熱したところガラス状透明の弾性体を得られた。

比較の意味で



を上記のフェニルメチルハイドロシロキサンの代りに用いて混合したところ直ちに白濁不透明となり、同様な硬化条件を与えても硬化不良となり使用に耐えなかつた。

## 実施例5

末端の9.6%が $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-$ である分子重7800の直鎖状ポリオキシプロピレン1.00 $\text{g}$ (0.013モル)に

(G)

え1.2オートクレーブ中で80℃で4時間反応させた。残存するヒドロシリル基をIRスペクトルから定量化した結果9.5%の反応率であつた。生成物の平均分子重は8250であつた。この生成物にオクチル酸錫を2重量%加え、70℃の飽和水蒸気条件下15時間放置したところ水素ガスの発生と増粘硬化が観察された。このことから、ポリエーテルの末端に二水素化珪素がほとんど分子重増大をなしに反応し、末端に水素化珪素基が結合したポリエーテルが生成していることがわかる。

この水素化珪素末端ポリエーテル1.00 $\text{g}$ に実施例5で用いたビニル末端フェニルメチルポリシロキサンを1.00 $\text{g}$ 加え、塩化白金酸の同溶液1 $\text{g}$ を加え混合脱泡した。これを100℃で30分加熱したところガラス状透明な弾性体を得られた。

## 実施例7

実施例6で得た水素化珪素末端ポリエーテル1.00 $\text{g}$ 、実施例4で用いた水素化珪素末端フェニルメチルポリシロキサン1.00 $\text{g}$ 及びジアリルエーテル2.5 $\text{g}$ 、塩化白金酸の同溶液1 $\text{g}$ を混合

脱泡し透明均一組成分を得た。これを80℃で4時間加熱したところガラス状透明弾性体が得られた。

特許出願人 鐘淵化学工業株式会社

代理人 弁理士 茂 野 真 一